

First Hit



Generate Collection

Print

L12: Entry 51 of 68

File: JPAB

Jun 6, 1995

PUB-NO: JP407145179A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07145179 A

TITLE: METHOD FOR STABILIZING LOW-MOLECULAR WEIGHT POLYMETHYLCYCLOPOLYSILOXANE

PUBN-DATE: June 6, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ENDO, MIKIO

YAMAMOTO, AKIRA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIN ETSU CHEM CO LTD

APPL-NO: JP05296452

APPL-DATE: November 26, 1993

INT-CL (IPC): C07 F 7/21; C07 B 63/04; C09 K 15/32

ABSTRACT:

PURPOSE: To stabilize the subject compound bearing Si-H bond by containing a specified amount of a chain polymethylpolysiloxane in the subject compound to suppress deterioration of its purity during its preservation.

CONSTITUTION: A low-molecular weight polymethylcyclopolysiloxane of formula I ((m) is an integer of 4-8, being one or more kinds) (e.g. 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane) is fed into a glass distillation column packed with e.g. stainless steel McMahon packing, and then incorporated with 1-20wt.% of a chain polymethylpolysiloxane of formula II (e.g. 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane), thus obtaining the objective stabilized low-molecular weight polymethylcyclopolysiloxane bearing Si-H bond in high yield without increasing its molecular weight even if distilled for 5hrs under heating at normal pressure and also without deterioration of its purity during its preservation.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-145179

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/21				
C 0 7 B 63/04		7419-4H		
C 0 9 K 15/32		B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-296452

(22) 出願日 平成5年(1993)11月26日

(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 遠藤 幹夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 山本 昭
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74) 代理人 弁理士 小宮 良雄

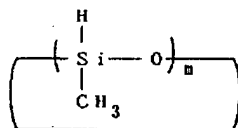
(54) 【発明の名称】 低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン の安定化方法

(57) 【要約】

【目的】 Si-H結合を含有する低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを製造時に高分子量化することなく、しかも保存時に純度低下することなく安定化させる方法を提供する。

【構成】 低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン

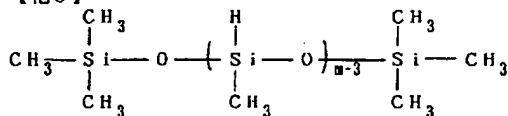
【化5】



分子量ポリメチルシクロポリシロキサンと鎖状ポリメチルポリシロキサン式のmは同一であり、1種類または複数種類の4~8の整数である。

に対して、鎖状ポリメチルポリシロキサン

【化6】



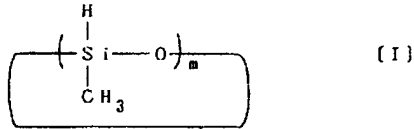
を1~20重量%含有させると、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを安定化させることができる。低分

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式〔I〕

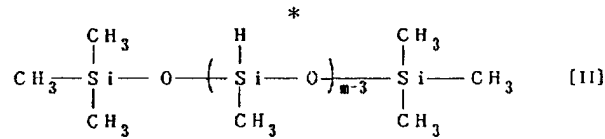
【化1】



2

*〔I〕式中のmは4～8の整数で1種類または複数種類)で示される低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンに対して、下記式〔II〕

【化2】



〔II〕式中のmは〔I〕式中で採用されるmと同一)で示される鎖状ポリメチルポリシロキサンを1～20重量%含有させることを特徴とする低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Si-H結合を含有する低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの安定化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Si-H結合を含有する低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンは、シリコン樹脂として利用される硬質ポリシロキサン重合体、シリコンゴムとして利用される室温架橋型ポリシロキサン弾性体の製造時に使用される。硬質ポリシロキサン重合体は、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを白金系触媒の存在下でビニル基含有ポリオルガノシロキサンと反応させ、架橋させることによって得られる。室温架橋型ポリシロキサン弾性体は、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンのSi-H基に種々の官能基を付与して得られる。

【0003】低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを造るには、メチルジクロロシランを加水分解し縮合する方法と、鎖状ポリメチルポリシロキサンを触媒、例えば硫酸、リン酸、活性白土の存在下または触媒の非存在下で加熱して環化する方法とがある。これらの方法によって製造された低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンは反応性が非常に高い。低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンのSi-H結合は容易に分解し、共存する分子末端のシラノール基と脱水素反応したり、微量の水分により加水分解されてシラノール基となる。シラノール基は別のSi-H結合と脱水素反応したり、シラノール基どうして縮合反応したりして、シロキサン結合を形成する。これらの反応により低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンは3次元化し、ゲル化する。これらの反※

※応は、加熱によって加速されるほか、アルカリ性物質、酸性物質の存在下では、ゲル化だけでなくシロキサン結合の切断による開環重合も発生し、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンは容易に高分子量化していく。

【0004】低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを工業的に製造する場合、反応中あるいは蒸留中に前記反応が生じ、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンは高分子量化しやすく、また得られた低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンも保存の際、純度が低下してしまうことをよく経験する。このため製造時および保存時の際、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを安定化させる方法が望まれていた。

【0005】

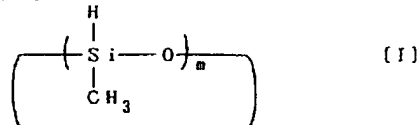
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、Si-H結合を含有する低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを製造時に高分子量化することなく、しかも保存時に純度低下することなく安定化させる方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの安定化方法は、下記式〔I〕

【0007】

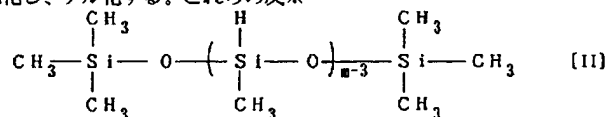
【化3】



【0008】で示される低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンに対して、下記式〔II〕

【0009】

【化4】



【0010】で示される鎖状ポリメチルポリシロキサンを1〜20重量%含有させるものである。〔I〕式中のmは1種類または複数種類の4〜8の整数、〔II〕式中のmは〔I〕式中で採用されているmと同一である。

【0011】低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンには、例えば2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサンが挙げられる。鎖状ポリメチルポリシロキサンには、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9, 9-ノナメチルペンタシロキサンが挙げられる。鎖状ポリメチルポリシ*

表 1

$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{--- Si --- O ---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m$ <p>低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン</p>	$\text{CH}_3 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{--- O ---} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{--- Si --- O ---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{m-3} \text{--- Si --- CH}_3$ <p>鎖状ポリメチルポリシロキサン</p>
2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン m = 4 沸点 135℃	1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン m - 3 = 1 沸点 142℃
2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン m = 5 沸点 169℃	1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン m - 3 = 2 沸点 177℃
2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサン m = 6 沸点 205℃	1, 1, 1, 3, 5, 7, 9, 9, 9-ノナメチルペンタシロキサン m - 3 = 3 沸点 216℃

【0014】表1から分かるようにmの値が等しければ、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの沸点と鎖状ポリメチルポリシロキサンの沸点とは近似する。近似した沸点を持つ成分を共存させることが、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの安定化には好ましい。

【0015】低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの安定化方法には、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンと鎖状ポリメチルポリシロキサンとをそれぞれ別に製造し最終的に混合調整する方法、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの合成時に鎖状ポリメチルポリシロキサンを同時に合成する方法がある。工業的には鎖状ポリメチルポリシロキサンを同時に合成する方法が好ましい。例えばメチルジクロロシランを加水分解し、縮合する際に所定量のトリメチルクロロシランを添加して製造する方法、鎖状ポリメチルポリシロキサンを触媒の存在下または非存在下で加熱して環化する際に所定量の※50

*ロキサンは、同じmの値を持つ低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンに対して1〜20重量%含有される。含有量が1%以下では低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンを安定化させる効果が低減してしまい、含有量が20%以上では低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンが本来の性質を失う恐れがある。

【0012】上述した低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの重合度および沸点と、それぞれの低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンに含有させる鎖状ポリメチルポリシロキサンの重合度および沸点とを表1に示した。

【0013】

【表1】

※1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサンを添加して製造する方法が挙げられる。

【0016】

【作用】Si-H結合を含有する低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン中に鎖状ポリメチルポリシロキサンが一定量含有している場合に、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンのSi-H結合が分解するとき、鎖状ポリメチルポリシロキサンは封止剤として作用し、Si-H結合の反応を抑制する。Si-H結合の反応が抑制されることにより、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンの3次元化、ゲル化が防止される。低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンが開環重合をしたときも、鎖状ポリメチルポリシロキサンは同様の作用により、低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンが高分子量化するのを防ぐ。

【0017】

【発明の効果】本発明の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンと鎖状ポリメチルシクロポリシロキサンとを蒸留塔内で共存させた場合、蒸留時のポリメチルシクロポリシロキサンの高分子量化が防止される。そのため低分子量ポリメチルシクロポリシロキサンが工業的に高収率で製造される。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0019】実施例1

直径25mm、高さ500mmのガラス蒸留塔にステンレス製マクマホンパッキンを充填した。2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン300gと1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン15gを蒸留釜に仕込み、常圧下で5時間蒸留を行なった。留出物は回収率が95%であり、仕込み液の組成とはほぼ同一の組成であった。蒸留直後の残液は低粘度であり、マクマホンパッキン充填部にも異物の付着は認められなかった。

【0020】比較例1

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン300gの蒸留を実施例1と同一の条件で行なった。留出物の回収率は87%であった。蒸留直後の残液は高粘度であり、経時的にゲル化した。マクマホンパッキン充填部には、ゴム状の高粘性物質の付着が認められた。

【0021】実施例2

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン*

*98重量%、1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン2重量%の組成の仕込み液を調製した。この仕込み液の一部を70℃で16時間加熱した。加熱処理とは別に、残りの仕込み液を室温下(20~25℃)で25日間保存した。加熱処理した液および室温保存下での液にも純度低下は認められなかった。

【0022】比較例2

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンのみを仕込み液とした。この仕込み液の加熱処理および室温保存を、実施例2と同一の条件で行なった。加熱処理した液には5.1%の純度低下、室温保存下での液には1.5%の純度低下が認められた。

【0023】実施例3

m=4の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン55.1重量%と鎖状ポリメチルポリシロキサン3.0重量%、m=5の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン26.6重量%と鎖状ポリメチルポリシロキサン2.4重量%、m=6の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン5.5重量%と鎖状ポリメチルポリシロキサン0.8重量%、m=7の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン1.0重量%と鎖状ポリメチルポリシロキサン0.2重量%、m=8の低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン0.2重量%の組成でこれら10種類の成分を混合した仕込み液を300g調製した。各成分のmおよび仕込み液の組成を表2に示す。

【0024】

【表2】

表 2

仕 込 み 液 組 成	
$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m$	$\text{CH}_3\text{---}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{---O---}\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{---}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{---CH}_3$
低分子量ポリメチルシクロポリシロキサン	鎖状ポリメチルポリシロキサン
m=4 55.1重量%	m-3=1 3.0重量%
m=5 26.6重量%	m-3=2 2.4重量%
m=6 5.5重量%	m-3=3 0.8重量%
m=7 1.0重量%	m-3=4 0.2重量%
m=8 0.2重量%	m-3=5 0重量%(極微量)

【0025】表2に示されている組成の仕込み液を、実施例1と同一の蒸留塔で10~70mmHgの圧力下で※

※8時間蒸留した。留出分は回収率が93%であり、仕込み液の組成とはほぼ同一の組成であった。